



XP 000187478

6001 Chemical Abstracts
95(1981)13 July, No.2, Columbus, OH, US

C04B28/20

P285

95-11663f High-strength calcium silicate products. Nippon Asbestos Co., Ltd. Jpn. Kokai Tokkyo Koho 81 14,466 (Cl. C04B15/06), 12 Feb 1981, Appl. 79/86,894, 11 Jul 1979; 6 pp. Hydrothermally synthesized Ca silicate is mixed with calcareous material, siliceous material, reinforcing fibers other than asbestos, and water, molded, and steam-cured. Thus, a slurry contg. Ca silicate 20, alkali-resistant glass fibers 4, siliceous stone 38, and Ca(OH)_2 38 parts was molded, autoclaved, and dried to obtain molded products having d. 0.61-0.63 g/cm³ and bending strength 85-90 kg/cm².

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56-14466

⑬ Int. Cl.³
C 04 B 15/06

識別記号

府内整理番号
6542-4G

⑭ 公開 昭和56年(1981)2月12日

発明の数 1
審査請求 有

(全 6 頁)

⑮ けい酸カルシウム成形体の製造法

⑯ 特 願 昭54-86894

⑰ 出 願 昭54(1979)7月11日

⑱ 発明者 浅海洋
鎌倉市岩瀬1-17-30⑲ 発明者 寺田功
横浜市鶴見区鶴見1-5-21

⑳ 発明者 直井一幸

川崎市川崎区大島3-15-4

㉑ 発明者 西山達男

横浜市金沢区釜利谷町3518

㉒ 出願人 日本アスベスト株式会社
東京都港区芝大門1丁目1番26号

㉓ 代理人 弁理士 板井一穂

明細書

1. 発明の名称

けい酸カルシウム成形体の製造法

2. 特許請求の範囲

- (1) 水熱合成されたけい酸カルシウム結晶にスラリー状態で強いせん断力を加えて得られた沈降体積が400 ml以上の兼鋼なけい酸カルシウム結晶を、石灰原料、けい酸原料、石綿以外の補強用繊維及び水と混合し、混合物を成形し、次いで成形物を蒸煮処理した後乾燥することを特徴とするけい酸カルシウム成形体の製造法。
- (2) 水熱合成されたけい酸カルシウム結晶がトバモライト、ゾノライト又はこれらの混晶である特許請求の範囲第1項記載の製造法。
- (3) 補強用繊維が耐アルカリ性のガラス繊維もしくはガラス質繊維、パルプ、又はレーヨンである特許請求の範囲第1項又は第2項記載の製造法。
- (4) 原料の配合比が下記の範囲にある特許請求の範囲第1項、第2項又は第3項記載の製造法。

沈降体積が400 ml以上のけい酸カルシウム結晶 2.5~4.0 g
CaO/SiO₂モル比が0.6~1.2であるけい酸原料と石灰原料の混合物 3.0~96.5 g
補強用繊維 1~3.0 g
水 全原料固形分重量の5~40倍量
(但し Δ は全原料固形分に対する重量 Δ)

3. 発明の詳細な説明

本発明は石綿繊維を使用しないけい酸カルシウム成形体の製造方法に関するものである。

石綿繊維を補強繊維とするけい酸カルシウム成形体の製造法において、石綿繊維はその導有の表面電位、表面性状及び繊維形態によって、次のようなすぐれた作用効果を示す。

(1) 成形性を良くする。

石綿繊維はスラリー中の分散性にすぐれ、均一な原料スラリーが得られる。またけい酸カルシウムの原粉体や充填材等として用いられる各種粉体粒子を繊維表面に吸着する吸着能にすぐれ、成形時の粉体の逸散や凹凸面の目詰り

(1)

(2)

を防止し、結果的に戸水性を向上させる能力にすぐれる。

(ii) 水熱反応を促進する。

生成形体のオートクレーブ中の蒸熱によるけい酸カルシウムの水和反応に対し、石綿繊維は触媒的にこれを促進する作用がある。従ってマトリックスとして生産するけい酸カルシウムは結晶性にすぐれ、成形体に充分な強度及び耐熱性を付与する。

(iii) 補強効果がすぐれている。

石綿繊維の持つ耐アルカリ性、及び(ii)に述べた分散性によって繊維の有効利用がなされる他、その特殊な繊維表面性状は成形体のマトリックスであるけい酸カルシウム結晶との親和力にすぐれ、充分な補強効果を与える。

このため、製品は均質で優れた強度を有し、しかも常に安定した性能を示す他、耐熱性、不燃性にも優れる。

しかしながら、石綿繊維は環境汚染の不安や資源の枯渇による価格の上昇などにより、その使用

(3)

を観察する能力もほとんどないので粉体の造粒や戸過面の目詰りを生じやすく、成形性が低下しやすい。このため得られる成形体の均一性は損われやすい。

繊維表面への粉体の吸着を促進する目的で、高分子吸着剤（ポリアクリルアミド系、無機高分子アルミニウム塩 etc.）や硫酸ベント等の沈降促進剤を使用する方法も知られているが、この方法における沈降促進剤の使用量は、一般的の水処理に必要とされる添加量よりはるかに多量であり、コスト的にもその後の水熱反応のためにも、望ましいものではない。

また有機質繊維は、パルプ、レーヨン等天然セルロース系のもの及びごく一部の合成繊維を除いては、蒸熱に耐え得るもののが少なく、選択の範囲が狭いばかりでなく、蒸熱に耐え補強効果を示し得るものでも吸着能は比較的小く、成形性の大巾を向上は期待出来ない。

(iii) 水熱反応が進行しにくい。

上に述べた如き繊維類は、いずれも石綿繊維。

(5)

特開昭56-14466(2)

が制限され始めた。

これに対処すべく石綿繊維以外の繊維、例えば各種ガラス繊維、有機質繊維、ロックウール、セラミックファイバーあるいはウレラストナイト、マイカ等繊維状もしくは鱗片状鉱物などを補強材としているアスペストフリーけい酸カルシウム成形体の製造方法が多段提案されている。

しかしながら、これらの補強繊維類はいずれも石綿繊維とは明らかに異なる形態、表面性状を有し、従って耐熱石綿繊維が持つよりを好ましい性質をほとんど示さない。このため、石綿繊維以外の補強用繊維を用いてけい酸カルシウム成形体を製造しようとする場合は、石綿繊維を補強繊維とする場合に比較して次のような問題がある。

(i) 成形性が劣る。

ガラス繊維をはじめとする人造無機繊維類は、石綿繊維とは、その表面性状、形態ともに著しく異なり、スラリー水中での分散が極めて悪いため均一なスラリーが得られ難く、スラリーの均一な流れも重み難い。また他の粉体原料粒子

(4)

とは異なり水熱反応の促進作用は全く示さないので、成形体の蒸熱処理により生成するけい酸カルシウム結晶の成長度合にばらつきが生じやすく、強度の不足やばらつきを生じることが多い。従って蒸熱条件の選択範囲が狭く、一般に石綿配合の場合より高温高圧の過酷な条件が必要となり、成形体の品質、コスト、補強繊維の有効利用の面などに大きな欠点を持つ。

(ii) 補強効果が劣る。

アスペストフリーけい酸カルシウム成形体に使用される繊維類は、パルプ等有機繊維には耐火性の面から添加量が制限されるという問題が、繊維状鉱物にはアスペクト比の問題が、ガラス繊維には剛直性、脆さ、耐アルカリ性などの問題が、それぞれ潜在的に存る他、各繊維表面とマトリックスであるけい酸カルシウムとの親和力が石綿繊維に比べてはるかに劣るので、石綿繊維の場合より補強効果が劣る。従ってこれらを補うためにはマトリックスであるけい酸カルシウム自体の強度増加が不可欠となる。

(6)

従来これらの問題点を十分解決した上で石綿織維を他の織維により代替した例は見当らない。

本発明は、石綿織維以外の織維を補強織維とするいわゆるアスペストフリーのけい酸カルシウム成形体の製造法の改良に係るもので、特にその成形性の改良及び強度の向上、均質化に主眼を置くものである。

すなわち本発明は、水熱合成されたけい酸カルシウム結晶にスラリー状態で強いせん断力を加えてこれを破碎して得られた沈降体積が 400 mL 以上の微細なけい酸カルシウム結晶（以下これを破碎けい酸カルシウム結晶という）を石灰原料、けい酸原料、石綿以外の補強用織維及び水と混合し、混合物を成形し、次いで成形物をオートクレーブ中、加圧下に蒸熱処理した後乾燥することを特徴とする石綿織維を使用しないけい酸カルシウム成形体の製造法の発明である。

このような本発明の製造法において最も効歟的な原料である破碎けい酸カルシウム結晶につきまず説明すると、このものは石灰原料とけい酸原料

(7)

500 mL 容量メスシリンダーに採取し、20 °C で 3 時間静置したときの結晶含有層の体積を意味する。破碎けい酸カルシウム結晶は、かなり微細に混拌しながら合成したけい酸カルシウムの場合でも、粗大な塊に凝集しており、その沈降体積は高々 300 mL 程度である。

本発明の製造においては、このような破碎けい酸カルシウム結晶を、該結晶を含む全原料固形分に対し、25 ~ 40 %（重量 %、以下同じ）を使用する。25 % 未満では配合効果が十分でなく、また 40 % をこえるときは成形が困難になる傾向があり、いずれも好ましくない。

他の原料中、石灰原料とけい酸原料はなんら規定されるものではなく、通常けい酸カルシウム成形体の製造原料として使用されているものをすべて使用することができる。両原料は CaO/SiO_2 モル比が 0.8 ~ 1.2 の範囲で、これらの合計量が全原料固形分当り 30 ~ 96.5 % となるようにすることが望ましい。

補強用に使用する石綿以外の織維としては、ガ

(9)

特開昭56-14466(3)
とを CaO/SiO_2 モル比 0.8 ~ 1.2 で多量の水と共に 9 ~ 20 kg/cm² の蒸気圧下に熱処理して得られるけい酸カルシウム（主としてトバモライト又はゾノライト、あるいはこれらの混晶からなるもの）にスラリー状態で強いせん断力を加えて得られるものである。上記のようにして水熱合成されたままのけい酸カルシウムは、例えば第 1 図又は第 3 図に示すように、微細な 1 次結晶粒子が多数凝集して粗大な結晶塊を形成している。この結晶塊に、スラリー状態で、製紙用バルバー、ファイブレーター等を用いて強いせん断力を加えると、上記結晶塊は破碎され、ほとんどが、それを構成している 1 次結晶粒子（ゾノライトの場合、長さ 2 ~ 5 μ、径 0.2 ~ 1 μ の針状結晶）となる（第 2 図及び第 4 図参照）。本発明において原料とするものは、上記結晶塊の破碎が十分進んだ結果、沈降体積が 400 mL 以上、好ましくは 450 mL 以上となったものである。但し沈降体積とは、けい酸カルシウム結晶の固形分濃度を 1.0 重量 % に調整した水性懸濁液 500 mL を内径 50 mm の

(8)

ラス織維、ロックウール、ガラス質織維等の無機質織維、及びバルブ、レーヨン、ポリエステル織維、ポリプロピレン織維等の有機質織維が適当である。有機質織維は成形体の耐火性、耐熱性を著しく損ねない範囲（通常全原料固形分当り 5.0 % 以下）で使用することが望ましいが、無機質織維は 1 ~ 30 % 程度使用することができる。

成形体の製造に際しては以上の諸原料を、通常 5 ~ 40 倍量（重量比）の水と共に混合してスラリー化する。この際、成形性や補強用織維の分散性の改良あるいは製品の密度調整などの目的で消泡剤、分散剤、充填剤等の適量を添加してもよい。またガリアクリルアミド系又は無機高分子アルミニウム塩等の高分子凝集剤や硫酸バント等を添加することにより織維表面への粉体原料の吸着を促進してもよいが、本発明の方法においては通常これらは不要であり、使用するとしても、一般に使用される量の $1/8$ 程度でよい。

スラリー化した原料混合物は次いでプレス成形法、キャスティング法、抄造形法等、任意の成

(10)

形法により任意の形状に成形する。得られた成形物はオートクレーブ中に移し、4~12 kg/cm²の飽和水蒸気圧下、5~20時間の蒸熱処理を行なつた後、100~200°Cで乾燥する。これら成形以降の処理は石綿繊維を補強材とする従来のけい酸カルシウム成形体の製造法におけるそれと全く同様に行なうことができる所以詳細な説明は省略する。

破碎けい酸カルシウム結晶を配合する以上のような本発明の方法の利点は次のとおりである。

① 成形性がよい。すなわち、破碎けい酸カルシウム結晶を配合しない場合に比べスラリー状原料混合物を乾燥したときの水層の透明性が顯著に向上升し、スラリー中に粉体原料の凝聚が起るものが認められ、その結果、成形時の干水性が良く、粉体原料の逸散も少い。これは、けい酸カルシウム粗大結晶塊の破碎物の広く且つ新鮮な表面の活性が関与して起こるものと思われる。凝聚剤はこれによりほとんど不要になるわけで、凝聚剤の多量使用が水熱反応を阻害する傾向を有するだけに、その意義は大きい。

11

のと思われる。

(これらの効果が上述のように破碎けい酸カルシウム結晶特有の性質に基づくものであることは、後記実施例及び比較例に示すように、凝聚したけい酸カルシウム結晶塊を破碎せずに配合した場合の効果と比べ顕著な差があることから明らかである。)

以上により、本発明の方法によれば強度、耐熱性、寸法精度等多くの面で石綿繊維配合品に勝るとも劣らぬけい酸カルシウム成形体を、なんら高価・特殊な原料を使用することなく、安価且つ容易に製造することができる。

以下実施例を示して本発明を説明する。

実施例 1 (破碎けい酸カルシウム結晶の製造例)

けい石と生石灰をモル比 $CaO/SiO_2 = 1.0$ で配合し、水(固形分重量に対し約 10 倍)を加えて、攪拌機付きオートクレーブに入れ、200 rpm で攪拌しながら、飽和水蒸気圧 1.0 kg/cm²G のもとで 8 時間反応させて、ゾノトライト結晶スラリー

特開昭56-14466(4)

② 製品の強度及び耐熱性がすぐれている。これは、前述のように広い活性表面を持つ破碎けい酸カルシウム結晶の存在により、蒸熱処理時に石綿原料とけい酸カルシウムとの反応が促進され、且つ生成するけい酸カルシウム結晶の成長度合が安定すること、及びけい酸カルシウムからなるマトリックス部分と補強用繊維との親和性が増大して繊維の補強効果が大きくなることによるものと考えられる。

③ 前項において述べた理由によって、補強用繊維の使用量を減らし、あるいは蒸熱条件を温和なものとすることが可能になる。蒸熱条件が温和になれば補強用繊維の劣化が少くなるから、これによっても繊維の補強効果は改善される。

④ 蒸熱処理終了後乾燥する際の成形物の収縮が少く、製品の寸法精度がよい。これはあらかじめ水熱合成された後破碎された安定なけい酸カルシウムの結晶が成形物中に均一に混入されているため、該結晶があたかも骨材のような役割をして全體の乾燥収縮を防止することによるも

12

を得た。このスラリーを市販の家庭用ミキサーで 3 分間破碎し、凝聚なけい酸カルシウム針状結晶のスラリーを得た。

破碎処理前及び処理後のゾノトライト結晶について沈降体積を測定したところ、それぞれ 100 ml 及び 490 ml であった。前者の電子顕微鏡写真を第 1 図 A、また後者のそれを第 2 図 B、それぞれ示す。

実施例 2 (破碎けい酸カルシウム結晶の製造例)

フェロシリコンダストと生石灰をモル比 $CaO/SiO_2 = 1.0$ に配合し、水(固形分重量に対し約 30 倍)を加え、攪拌数を 200 rpm、500 rpm とし、それ以外の条件は実施例 1 と同様にして反応させ、ゾノトライト結晶を得た。このうち攪拌数 200 rpm で得られたスラリーを市販の家庭用ミキサーで 2 分間処理して針状けい酸カルシウム結晶のスラリーを得た。以下実施例 1 と同様に結晶性状を調べた結果は表 1 のとおりであった。

13

14

表

オートクレープの搅拌数 (rpm)	200	300	500
破砕処理	有	無	無
沈降体積 (ml)	500	160	300
結晶の形態	第4図	—	第5図

卷之三

表2に示した。但し比較例1で用いたけい酸カルシウム I' は実施例1による破碎前のゾノライト結晶であり、比較例2で用いたけい酸カルシウム I' は実施例2による沈降体積 300 ml の、破碎前のゾノライト結晶である。

実施例 3～5 及び比較例 1～4

実施例 1 で得られた破碎けい酸カルシウム結晶 (I) 又は実施例 2 で得られた破碎けい酸カルシウム結晶 (I) をけい石、消石灰、耐アルカリ性ガラス質繊維等の原料と種々の比率で配合し、全固形分に対して 12 倍量の水を含むスラリー状混合物を調製してこれを面圧 1.5 kg/cm² で圧搾成形し、成形物を 9 kg/cm² の飽和水蒸気圧下で 7 時間蒸熱処理後、105 ℃ の熱風で乾燥した。得られた成形体の等性を、原料組成及び成形性等の評価と共に表 3 に示す。

なお同様の条件で破碎けい酸カルシウム鉱石を配合せずに行なった比較例1~4の結果も同じく

15

08

表 2

		実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
原 料 配 合 (重量比)	けい酸カルシウム結晶 セタルカリガラス質焼純 石　　輝　　鐵	(I) 2.0	(I) 1.0	(I) 2.0	(I) 2.0	(I) 2.0	—	—
	バ　　ル　　ブ	4	4	4	4	4	—	4
	け　　い　　石　　消	—	—	—	—	—	1.8	—
	消　　石　　灰	—	2	—	—	—	—	—
	高分子凝集剤	—	—	—	—	—	—	—
	高分子凝集剤	0.02	—	—	0.10	0.10	—	0.12
原料スラリーの成形性 ^{※1}		良	良	良	やや劣る	やや劣る	良	極めて不良
成 形 体 特 性	固 度 (g/cm ²)	0.61～0.63	0.65～0.67	0.60～0.62	0.62～0.65	0.61～0.64	0.60～0.62	— ^{※2}
	密 度 (kg/cm ³)	8.6～9.0	8.5～9.3	8.5～9.5	8.5～9.0	8.0～8.0	7.0～8.0	—
	成形による収縮率 ^{※3}	長さ方向	1.2～1.4	1.8～1.7	1.0～1.8	2.0～2.4	1.8～2.0	1.2～1.6
		厚み方向	2.0～2.4	2.4～2.6	2.0～2.2	4.4～5.0	3.7～4.0	2.0～2.2
	乾燥収縮率 ^{※3}	0.08～0.10	0.10～0.12	0.08～0.09	0.15～0.17	0.13～0.15	0.08～0.08	—
	結晶構造 ^{※4}	X ₀ , T ₀	X ₀ , T ₀	X ₀ , T ₀	X ₀ , T ₀ 未反応 SiO ₂	X ₀ , T ₀ 未反応 SiO ₂	T ₀	T ₀ 未反応 SiO ₂

特開昭56- 14466(6)

※ 1 : 成形工程における原料マテリーの戸水性、
粉体原料の過剰、沪通面の目詰り等から総合
的に判定した。

※ 2 : 850 °C・3時間の焼成。

※ 3 : 成形物の蒸煮処理後乾燥前の寸法を原寸と
し、105 °Cで24時間乾燥してからデシケー
ター中で冷却したときの寸法変化をコンパレ
ータで測定した（試料寸法 140 × 40 × 12
mm、標線間距離 140 mm）。

※ 4 : X線回折図による。

X₀.....ゾノライト

T₀.....トバモライト

※ 5 : 反応不十分で硬化不良のため測定せず。

4. 図面の簡単な説明

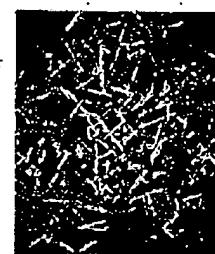
第1～4図は種々のけい酸カルシウム結晶の電
子顕微鏡写真（倍率 5000 倍）である。

代理人弁護士 板井一穂

第1図



第2図



第3図



第4図

